IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KOGA et al.

Docket: 10873.1427US01

Title: FIELD-EMISSION ELECTRON SOURCE, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND IMAGE DISPLAY APPARATUS

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10
'Express Mail' mailing label number: EV347845184US
Date of Deposit: March 23, 2004
I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 and is addressed to Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

By: Teresa Anderson
Name: Teresa Anderson

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial No. 2003-081188, filed March 24, 2003, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

23552
PATENT TRADEMARK OFFICE

Dated: March 23, 2004

By _____
Douglas P. Mueller
Reg. No. 30,300

DPM:smm

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　３月２４日

出願番号
Application Number: 特願２００３－０８１１８８

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００３－０８１１８８］

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社
独立行政法人産業技術総合研究所

２００４年　３月　４日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００４－３０１６７４９

【書類名】　特許願

【整理番号】　2711140016

【提出日】　平成15年 3月24日

【あて先】　特許庁長官　殿

【国際特許分類】　H01J　1/30

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

【氏名】　古賀　啓介

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

【氏名】　山本　睦

【発明者】

【住所又は居所】　大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

【氏名】　塩田　昭教

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】　長尾　昌善

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県つくば市東１－１－１　独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】　金丸　正剛

【特許出願人】

【識別番号】　000005821

【氏名又は名称】　松下電器産業株式会社

【特許出願人】
　【識別番号】　301021533
　【氏名又は名称】　独立行政法人産業技術総合研究所
【代理人】
　【識別番号】　110000040
　【氏名又は名称】　特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
　【代表者】　池内　寛幸
　【電話番号】　06-6135-6051
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　139757
　【納付金額】　9,450円
【その他】　国等以外のすべての者の持分の割合　４５／１００
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　図面　1
　【物件名】　要約書　1
　【包括委任状番号】　0108331
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　電界放出型電子源およびその製造方法および画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項１】　基板と、

複数の開口を有するように前記基板の上に形成された絶縁層と、

電子ビームを放出するために各開口にそれぞれ設けられた陰極と、

各陰極による前記電子の放出を制御するために前記絶縁層の上に形成された引出し電極と、

前記陰極を構成する陰極材料と前記陰極材料とは異なる材料との化学結合によって、前記電子を放出する前記陰極の表面に形成された表面改質層とを具備することを特徴とする電界放出型電子源。

【請求項２】　前記陰極は、シリコン（Ｓｉ）によって構成されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項３】　前記表面改質層は、アルゴンに対するスパッタ率が前記陰極材料よりも低い元素材料と前記陰極材料との化学結合によって形成されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項４】　前記表面改質層は、シリコンと炭素との化学結合によって形成されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項５】　前記基板は、シリコンによって構成されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項６】　前記陰極は、モリブデンによって構成されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項７】　前記陰極は、前記基板の上にアレイ状に配置されている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項８】　各陰極は、略円錐形状をしている、請求項１記載の電界放出型電子源。

【請求項９】　請求項１記載の電界放出型電子源の製造方法であって、

前記陰極の表面に形成された酸化膜層をエッチング処理によって除去する工程と、

前記陰極材料と前記陰極材料とは異なる材料との化学結合による表面改質層を前記陰極の表面にプラズマ処理によって形成する工程と、

少なくとも酸素元素を含んでいる反応性ガスエッチングによって前記表面改質層の表面から不純物堆積層を除去する工程とを包含することを特徴とする電界放出型電子源の製造方法。

【請求項１０】　前記不純物堆積層は、フロロカーボン層である、請求項９記載の電界放出型電子源の製造方法。

【請求項１１】　真空容器の中に設けられ、請求項１記載の電界放出型電子源を備えた電子銃と、

前記電子銃から放出された前記電子ビームが照射される蛍光体層とを具備することを特徴とする画像表示装置。

【請求項１２】　前記電子ビームを偏向するための偏向手段をさらに具備し、

前記偏向手段によって偏向された前記電子ビームが前記蛍光体層に照射される、請求項１１記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラーテレビや高精細モニタテレビに用いられる陰極線管（ＣＲＴ）、更には収束した電子ビームを利用する電子ビーム露光装置等に用いられる電子銃に関し、特に、高電流密度動作が要求される高輝度な陰極線管（ＣＲＴ）用電子銃カソードとして利用可能な電界放出型電子源およびその製造方法および画像表示装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等の薄型ディスプレイが登場し、フラットディスプレイ市場が急速に拡大しつつあるけれども、３２インチサイズ程度の家庭用テレビ用途としては、価格・性能の点で依然としてＣＲＴディスプレイが優位にある。

【０００３】

また、西暦２００３年からは新たに地上波デジタル放送が本格的に導入されることが計画されているため、テレビ用のディスプレイ技術が大きく変化することが予想されている。このようにテレビを取り巻く環境がデジタル方式にシフトする中で、特にディスプレイには高解像性能が強く求められている。

【０００４】

ところが、これまで広く用いられてきたテレビ技術では、これらの要求に十分に応えることができないおそれが出てきた。テレビには画像を表示する心臓部として電子銃が用いられている。この電子銃の性能が解像性能に強く係わっている。

【０００５】

電子銃に用いられているカソードの電流密度を向上させれば、実効的なカソード面積を縮小することができ、結果的に解像性能を向上させることができる。現在カソードとして用いられている熱カソード材料は、これまでに様々な技術改良が加えられ電流密度の向上が図られてきた。しかしながら、熱カソード材料の電流密度は、もはや物理的な限界に近づいてきており、これ以上の飛躍的な電流密度の向上は困難な状況である。

【０００６】

近年実用化が図られつつあるデジタル放送用の電子銃用カソードには、従来の熱カソードの６倍から１０倍程度の電流密度の向上が要求されている。このような理由から、大幅な電流密度の向上に応える技術として冷陰極カソードが期待されている。

【０００７】

この冷陰極カソードは、一般的に半導体プロセスを用いて作製される。そのため、サブミクロン以下の微小な構造を有するカソードを高密度に集積化することができるので電流密度を高くすることができるという特長を備えており、これまでにも電界放出ディスプレイ装置などの製品に実用化が図られてきた。

【０００８】

このような冷陰極カソードの冷陰極素子の材料としては、一般的に、モリブデ

ン等の高融点金属が多く使用されている。ＣＲＴ製造工程を経て完成されたＣＲＴチューブの管内真空度は、製造工程の制約やＣＲＴチューブの構造に起因する課題から、10^{-4}Ｐａ程度となっている。このレベルの真空環境下で、冷陰極カソードを１０Ａ／ｃｍ^2程度の電流密度で動作させると、次のような問題が発生した。

【０００９】

ＣＲＴ管内には、その製造工程で発生した様々な種類の残留ガス分子が存在している。これらの残留ガス成分のうち、ＯやＣ成分が一時的にエミッタの表面に付着し、あるいは表面組成を変化させることにより、冷陰極素子のエミッション性能が低下することが知られている。

【００１０】

これらの課題に対して、特許第２７１８１４４号明細書によると、低い仕事関数を有する化学的に安定な抵抗材料を陰極の表面に設けることで、放出電流の安定化を図るアイデアが開示されている。この従来例の構成について、以下に図６を用いて説明する。

【００１１】

図６は、従来の電界放出型電子源９０の構成を示す断面図である。

【００１２】

円錐形状のタングステン冷陰極基体９２の表面に低仕事関数酸化物の一つであるLa_2O_3膜８２を１００オングストローム程度の厚さに被覆して電界放出型冷陰極８３を形成し、その近傍に直径１マイクロメートル（μｍ）程度の貫通孔９５を有する引き出し電極９３を絶縁層９４上に形成する。上記の冷陰極基体９２と引き出し電極９３との間に約６０ボルト（Ｖ）の電圧を印加すると、冷陰極基体９２の表面から電子が放出される。

【００１３】

さらに、印加電圧を８０Ｖまで上げると１μＡの放出電子電流が得られた。また、放出電子電流の経時変化をみると、1×10^{-7}Ｔｏｒｒの真空度にもかかわらず、放出電子電流の変動は全電流の５％以内であった。この従来例の発明によるLa_2O_3膜を用いない場合、放出電子電流変動が３０～４０％であるのに比較

すると、この方式による電界放出型冷陰極は、かなり安定した動作が可能である。

【００１４】

これは、電極表面に被覆されたＬａ$_2$Ｏ$_3$抵抗膜による負のフィードバック、すなわちＬａ$_2$Ｏ$_3$膜の内部抵抗によって電子放出が微小面積部分に集中せず冷陰極尖端部全面から放出されること、Ｌａ$_2$Ｏ$_3$膜の残留ガスへの安定性、さらには低電圧動作によるスパッタリング損傷の軽減によるものである。

【００１５】

【特許文献１】

特許第２７１８１４４号明細書

【００１６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、我々の試験研究による実験結果によれば、前述した従来例の方法では次に述べる新たな課題が生じることが判明した。

【００１７】

この従来例の特許明細書の中では、Ｌａ$_2$Ｏ$_3$抵抗膜の成膜方法に関する具体的な記述はないが、一般的には１００オングストローム（Ａ）程度の薄膜を形成するためには、半導体製造プロセスで用いられる真空蒸着法か、あるいはアルゴン（Ａｒ）ガスを用いたプラズマスパッタ法を用いる場合が多い。

【００１８】

このような方法による成膜法を用いて、冷陰極基体９２の表面にＬａ$_2$Ｏ$_3$膜８２を１００Ａ程度の厚さに被覆し電界放出型冷陰極８３を形成すると、必然的に冷陰極基体９２の表面だけではなく、引き出し電極９３の開口部の絶縁層９４の表面にもＬａ$_2$Ｏ$_3$膜８２の一部が形成される。この絶縁層９４の表面に形成されたＬａ$_2$Ｏ$_3$膜８２の一部は、冷陰極基体９２と引き出し電極９３との間の絶縁耐圧特性を低下させる。

【００１９】

このような状態で、冷陰極基体９２と引き出し電極９３との間に約６０Ｖの電圧を印加すると、冷陰極基体９２と引き出し電極９３との間にリーク電流が発生

し、結果的に正常な電圧を印加することができなくなるという課題が生じる。この課題により、安定な電界放出特性が損なわれるという結果を招いていた。

【００２０】

また、内部抵抗を有するLa_2O_3膜８２を用いた場合、電流放出に関してはかなりの安定な動作が可能であるというメリットを有する一方、内部抵抗による陰極表面電位の上昇により冷陰極基体９２と引き出し電極９３との間の実効電圧が低下してしまい、結果的に動作電圧の増加を引き起こすというデメリットも有していた。

【００２１】

この内部抵抗による安定化方式は、負荷抵抗によるバラスト効果とも呼ばれ、抵抗値の増加による安定効果と、結果的に生じる実効電圧の上昇とはトレードオフの関係にあり、最適化を図ることが困難であった。

【００２２】

また、冷陰極基体としてシリコン基板を用い、熱酸化による先端部の先鋭化処理を行うシリコン微構造冷陰極素子の場合には、通常先端部の曲率半径は数ナノメートル以下に均一に制御された構造を有している。従来例の方法に基づいて、シリコン微構造冷陰極素子の陰極表面にLa_2O_3膜を１００Ａ程度の厚さに被覆すると、被覆前の陰極先端曲率が鈍化してしまい、場合によっては数十倍の曲率半径に鈍化する。陰極先端部の曲率半径は、その動作原理から電界放出特性に大きな影響を与えるため、電界放出特性を大幅に劣化させる原因ともなるという問題がある。

【００２３】

本発明の目的は、高電流密度で長時間動作を行っても電流低下のない安定な電界放出型電子源およびその製造方法を提供することにある。

【００２４】

本発明の他の目的は、長期間に渡り安定な画像表示性能を維持することができる高性能な表示装置を提供することにある。

【００２５】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る電界放出型電子源は、基板と、複数の開口を有するように前記基板の上に形成された絶縁層と、電子ビームを放出するために各開口にそれぞれ設けられた陰極と、各陰極による前記電子の放出を制御するために前記絶縁層の上に形成された引出し電極と、前記陰極を構成する陰極材料と前記陰極材料とは異なる材料との化学結合によって、前記電子を放出する前記陰極の表面に形成された表面改質層とを具備することを特徴とする。

【００２６】

本発明に係る電界放出型電子源の製造方法は、本発明に係る電界放出型電子源の製造方法であって、前記陰極の表面に形成された酸化膜層をエッチング処理によって除去する工程と、前記陰極材料と前記陰極材料とは異なる材料との化学結合による表面改質層を前記陰極の表面にプラズマ処理によって形成する工程と、少なくとも酸素元素を含んでいる反応性ガスエッチングによって前記表面改質層の表面から不純物堆積層を除去する工程とを包含することを特徴とする。

【００２７】

本発明に係る画像表示装置は、真空容器の中に設けられ、請求項１記載の電界放出型電子源を備えた電子銃と、前記電子銃から放出された前記電子ビームが照射される蛍光体層とを具備することを特徴とする。

【００２８】

【発明の実施の形態】

本実施の形態に係る電界放出型電子源においては、陰極を構成する陰極材料と陰極材料とは異なる材料との化学結合によって、電子を放出する陰極の表面に表面改質層が形成されている。このため、陰極の構造を損なうことなく陰極材料の表面組成を化学的に、かつ最適に変更することができる。その結果、安定かつ良好に陰極から電子を放出することができる。

【００２９】

前記陰極は、シリコン（Ｓｉ）によって構成されていることが好ましい。

【００３０】

前記表面改質層は、アルゴンに対するスパッタ率が前記陰極材料よりも低い元素材料と前記陰極材料との化学結合によって形成されていることが好ましい。

【００３１】

前記表面改質層は、シリコンと炭素との化学結合によって形成されていることが好ましい。

【００３２】

前記基板は、シリコンによって構成されていることが好ましい。

【００３３】

前記陰極は、モリブデンによって構成されていることが好ましい。

【００３４】

前記陰極は、前記基板の上にアレイ状に配置されていることが好ましい。

【００３５】

各陰極は、略円錐形状をしていることが好ましい。

【００３６】

本実施の形態に係る電界放出型電子源の製造方法においては、陰極材料と陰極材料とは異なる材料との化学結合による表面改質層を陰極の表面にプラズマ処理によって形成する工程と、少なくとも酸素元素を含んでいる反応性ガスエッチングによって表面改質層の表面から不純物堆積層を除去する工程とを包含している。このため、陰極の構造を損なうことなく陰極材料の表面組成を化学的に、かつ最適に変更することができる。その結果、安定かつ良好に陰極から電子を放出することができる。

【００３７】

前記不純物堆積層は、フロロカーボン層であることが好ましい。

【００３８】

本実施の形態に係る画像表示装置には、真空容器の中に設けられ、本実施の形態に係る電界放出型電子源を備えた電子銃が設けられている。このため、安定かつ良好に陰極から電子を放出することができる。

【００３９】

前記電子ビームを偏向するための偏向手段をさらに具備し、前記偏向手段によって偏向された前記電子ビームが前記蛍光体層に照射されることが好ましい。

【００４０】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【００４１】

（実施の形態１）

図１は、実施の形態１に係る電界放出型電子源１００の構成を示す断面図である。電界放出型電子源１００は、基板６を備えている。基板６の上には、アレイ状の陰極形成領域にそれぞれ円形状の開口５を有する絶縁層４を介して電子放出を制御するための引き出し電極３が形成されている。

【００４２】

基板１１の材料としては、電界放出型電子源の特性やプロセス条件などを考慮して、通常のガラス基板やシリコン基板等の最適な材料を用いることができる。

【００４３】

絶縁層１２及び引き出し電極１３の開口５の内部には、それぞれ電子放出部を構成する円錐形状をした陰極２が形成されており、複数の陰極２からなる電界放出型電子源アレイ部が基板６の表面全面域、あるいは所望される一部の領域に形成されている。

【００４４】

ここでは、電子放出部を構成する陰極２の材料や構造については特に詳細に説明しないけれども、通常用いられるモリブデンの蒸着法等によって形成されるスピント型電子源でもよく、またシリコン半導体プロセスを利用して形成されるシリコン電子源でも構わない。

【００４５】

更に、陰極２の表面あるいは、少なくとも電子放出部を含む一部の表面には、表面改質層１が、形成されている。表面改質層１の材料組成については、下地となる電子放出部の材料、あるいは電界放出電子源素子が設置される酸化雰囲気のガス種に応じて、最適な材料を選択すればよい。

【００４６】

ここでは、一例として電子放出部の材料としてシリコンを用い、かつ表面改質層１として珪素（シリコン：Ｓｉ）と炭素（Ｃ）元素とが化学的に結合された安定な状態について述べる。基板６の材料としてシリコンを用いる場合は、陰極２

として機能する電子放出部も、一般的にはシリコンが用いられる。

【００４７】

モリブデンの蒸着法等によって形成されるスピント型電子源の場合は、陰極２の電子放出部の表面にシリコンからなる表面コート膜を形成しておくことにより、シリコン電子源の場合と同様に扱うことができる。

【００４８】

シリコン材料は、既に上述したように、酸化雰囲気中では雰囲気ガスと容易に反応し、酸化膜であるSiO_2膜が形成されやすい性質を持っている。清浄化されたシリコン表面を、常温の大気中に曝すだけで、数分の内に数原子層のSiO_2膜が表面に形成される。

【００４９】

ＣＲＴチューブの管内真空度は、製造工程の制約やＣＲＴチューブの構造に起因する課題から10^{-4}Ｐａ程度となっている。ＣＲＴチューブ内の残留ガスとしては、H_2OやCO_2等の酸化性ガスも多量に含まれている。このレベルの真空環境下においても、冷陰極カソードを１０Ａ／cm^2程度の電流密度で動作をさせると、カソードの動作領域である電界放出型電子源素子のシリコン表面は、放出された電子や残留ガスとの衝突によって生成されたイオンによって、活性化された状態となる。例え真空環境下であっても、活性化されたシリコン表面とイオン化された酸化性ガス分子は、相互に容易に化学的に結合して、シリコン最表面が酸化膜であるSiO_2膜で覆われることが最近の我々の研究によって明らかになってきた。この酸化膜形成が、シリコン材料をＣＲＴ用カソードとして利用する際の、最大の技術的解決課題となっていた。

【００５０】

一方、シリコン材料に対しては、希釈した弗酸溶液により表面をわずかにエッチング処理することにより、表面の自然酸化膜が除去された活性な表面状態を形成することができる。この活性なシリコン表面を、炭素を含む活性なラジカル元素雰囲気に暴露することで、シリコンと炭素元素とが化学的に結合した極めて安定な表面改質層を得ることができる。

【００５１】

シリコン表面に安定な表面改質層を形成するプロセスについて、以下に簡単に述べる。図２は、実施の形態１に係る電界放出型電子源の製造方法を説明するための断面図である。まず、シリコンを陰極として用いた電界放出型電子源を完成させた後、５％程度に希釈された弗酸溶液に電子源素子全体を１０秒以下の時間で浸して、表面の自然酸化膜を除去する。

【００５２】

そして、図２に示すように、次のステップとして、以下に述べるプラズマ照射を行う。リアクティブエッチング装置（ＲＩＥ）を用い、エッチングガスとしてCHF_3を用いたプラズマ雰囲気に、所定の条件で暴露（プラズマ照射）することにより、シリコン表面にシリコンと炭素元素とが化学的に結合した表面改質層１を形成することができる。

【００５３】

今回の条件で改質されたシリコン表面の状態を分析する目的で、ＸＰＳスペクトル解析を行ったところ、結合エネルギーの値として２８３．５エレクトロンボルト（ｅＶ）付近にピークが確認され、この表面改質層１がＳｉＣの組成に基づくものであることを確認することができた。

【００５４】

この表面改質層１の効果を検証するために、H_2Oなどの酸化性ガスが微量に存在する真空チャンバー雰囲気の中で、電界放出電子源素子を連続動作させ、電流の安定性を比較調査した。

【００５５】

図３に、シリコンと炭素元素とが化学的に結合したＳｉＣ組成からなる表面改質層１を形成した電界放出電子源の実験結果を示す。表面改質層１を備えた電界放出電子源と表面改質層１を備えない電界放出電子源とを同じ電流負荷条件、同一チャンバー（酸化性ガス雰囲気）の条件下で比較した結果、電流安定性に顕著な差が発生した。

【００５６】

表面改質層１を備えない電界放出電子源は、時間が経過するとともに次第にエミッション電流が減少してゆくのに対し、一方の表面改質層１を備えた電界放出

電子源は、エミッション電流の低下が少ない安定な動作を示すことが確認された。

【００５７】

電界放出電子源素子表面の物理解析により、酸化防止層なしの電界放出電子源素子の方は、エミッション領域の表面がSiO_2膜で覆われており、これが電流低下の主な要因であることが確認された。

【００５８】

これらの実験解析により、ＳｉＣ組成からなる表面改質層１が、酸化性ガスによる酸化作用を抑制するので、表面改質層１を備えた電界放出電子源が安定に動作することが確認された。

【００５９】

また、シリコンに比べて炭素は、アルゴンイオンに対するスパッタ率が小さい。そのため、シリコンのみの表面に比べて、シリコンと炭素元素とが化学的に結合した極めて安定なＳｉＣ組成からなる表面改質層１を有する場合は、残留ガスからの主成分であるアルゴンイオンからのスパッタダメージに対しても耐性が強く、長時間に渡る安定なエミッション動作に有効であることが実証された。

【００６０】

実施の形態１で前述したプラズマ照射プロセスは、陰極２の材料としてシリコンを用いており、引き出し電極３の絶縁層としてシリコン酸化膜を用いている。この場合、表面改質反応はシリコン表面のみに選択的に生じるため、絶縁層の表面にはＳｉＣ膜が形成されない。そのため、従来例では問題となっていた、絶縁層の電気的耐圧特性が劣化しないため、安定なエミッション動作を得ることができる。

【００６１】

実施の形態１における説明では、電界放出型電子源の材料としてシリコン、及び表面改質層１としてシリコンと炭素元素とが化学的に結合した安定なＳｉＣからなる改質層を用いた場合について説明した。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。選択する電界放出型電子源の材料に応じて最適な材料からなる表面改質層を選択すればよい。

【００６２】

また、実施の形態１で説明した電子源の用途として、代表的な陰極線管（ＣＲＴ）の例をあげて説明したが、陰極線管に用途を限定するものではなく、例えば屋外表示用の高輝度発光表示管や照明用発光表示管等に対しても応用することができる。

【００６３】

以上のように、実施の形態１に係わる電界放出型電子源によると、電界放出型電子源素子の少なくとも電子放出領域を含む陰極表面の一部に形成され、シリコンと炭素元素とが化学的に結合した極めて安定な表面改質層１を備えることにより、陰極表面の酸化を有効に防ぐことが可能になり、かつ残留ガスの主成分であるアルゴンイオンからのスパッタダメージに対しても耐性が強くなるため、安定な電子放出性能を維持することができる。

【００６４】

このように、実施の形態１に係わる電界放出型電子源によると、陰極の構造を損なうことなく陰極材料の表面組成を化学的に、かつ最適に変更できるため、安定、かつ良好な電子放出を維持することができる。

【００６５】

（実施の形態２）

以下、本発明の実施の形態２に係る画像表示装置１５０の構成について、図４を参照しながら説明する。図４に示すように画像表示装置１５０は、バルブ４１に形成されたネック４２内に電子銃４３を収納し、電子銃４３から放出される電子ビーム４４を、ファンネルの外周に装着した偏向ヨーク４５により走査し、フェースパネル４６の内面に被着した蛍光膜４７上に照射して、フェースパネル４６全面の画面に画像を形成するように構成したものである。

【００６６】

更に、ファンネルの内部には、導電性材料４８が形成されている。この導電性材料４８の材料には、３０キロボルト（ｋＶ）程度の高電圧が印加されるフェースパネル４６とネック部４２との間の電位を一定に保持するために、カーボン材料から成る導電ペーストが通常利用される。また、実施の形態２において用いる

電子銃４３用の冷陰極カソードには、実施の形態１において前述した電界放出型電子源１００を用いる。

【００６７】

実施の形態１において前述したように、電子放出部を構成する陰極２の表面あるいは、少なくとも電子放出部を含む一部の表面には、表面改質層１が形成されている。表面改質層１は、シリコンと炭素元素とが化学的に結合した極めて安定な組成であるＳｉＣ膜から構成されている。

【００６８】

実施の形態２で説明する画像表示装置１５０としてのＣＲＴチューブのバルブ４１内部の管内真空度は、製造工程の制約やＣＲＴチューブの内部構造に起因する課題から10^{-4}Ｐａ程度となっている。ＣＲＴチューブ内の残留ガスとしては、H_2OやCO_2等の酸化性ガスも多量に含まれている。

【００６９】

このレベルの真空環境下において、電子銃４３の冷陰極カソードを１０Ａ／cm^2程度の電流密度で動作させると、冷陰極カソードの動作領域である電界放出型電子源素子のシリコン表面は、放出された電子や残留ガスとの衝突により生成されたイオンによって、活性化された状態となる。

【００７０】

本発明の実施例に基づかない、つまり表面改質層１を備えない通常の電界放出電子源の場合、活性化されたシリコン表面とイオン化された酸化性ガス分子とは相互に容易に化学的に結合して、シリコン最表面が酸化膜であるSiO_2膜で覆われてしまう。

【００７１】

一方、本発明の実施の形態２に基づく電界放出電子源では、少なくとも電子放出の表面は、化学的に結合された極めて安定な組成であるＳｉＣ膜によって覆われているため、活性化されたイオンが生じても容易には酸化されることはなく、電子放出性能を極めて安定に維持することができる。

【００７２】

ＣＲＴチューブを実際に試作し評価を行った、連続動作による電流安定性評価

実験においても、安定な電子放出性能が長期間に渡って得られることを確認することができた。

【００７３】

以上のように、実施の形態２に係わる画像表示装置によると、電子銃４３のカソードとして用いられる電界放出型電子源１００は、化学的に安定な表面改質層１を備えたことにより、ＣＲＴ等に用いられる真空容器内の活性な残留ガスとの化学反応や残留ガスイオンによる物理的なスパッタダメージの影響を効果的に防ぐことが可能なため、長寿命動作や安定動作に大きな効果を発揮する。

【００７４】

また、実施の形態２で説明した電子源の用途として、代表的な陰極線管（ＣＲＴ）の例をあげて説明したが、陰極線管に用途を限定するものではなく、例えば屋外表示用の高輝度発光表示管や照明用発光表示管等にも応用可能である。

【００７５】

このように、実施の形態２に係わる表示装置によると、電界放出型電子源の表面に化学的に安定な表面改質層を備えるため、電界放出型電子源の酸化やイオン衝撃ダメージによる性能劣化を有効に防止することができ、イオン衝撃耐性に優れ、安定な電子放出が長期間に渡り得られるため、安定な画像表示性能を維持することができる。

【００７６】

（実施の形態３）

以下、実施の形態３に係る電界放出型電子源の製造方法について、図５に示すプロセスのフローチャート図を参照しながら説明する。実施の形態３の説明では、電界放出型電子源の材料としてシリコンを用いた場合について説明する。

【００７７】

まず、ステップＳ１に示すように、電界放出型電子源のシリコン表面に形成された自然酸化膜を除去する。シリコンを陰極として用いた電界放出型電子源を完成させた後、５％に希釈された弗酸溶液に電子源素子全体を約１０秒間浸す。この処理により、シリコン表面は、表面の自然酸化膜が除去されて、ＯＨ基に終端された清浄かつ活性な表面状態にすることができる。

【００７８】

次に、ステップＳ２に示すように、プラズマ処理によってシリコン表面に表面改質層を形成する。清浄化されたシリコン表面は、大気中に暴露されると数十分の内に自然酸化膜が再形成されため、上記の自然酸化膜除去を行った後、できるだけ迅速にプラズマ処理を行うことが望ましい。

【００７９】

プラズマ処理の代表的な条件を以下に示す。プラズマ処理を行う装置としては、一般に半導体のエッチングプロセスで使用されるリアクティブエッチング装置を用いた。プロセス条件として、CHF_3のガス流量が８０ｓｃｃｍ、ガス圧力が２．５Ｐａ、ＲＦ電力として８０Ｗ、プラズマ照射時間として１５秒を採用した。

【００８０】

この条件でプラズマ照射を行ったシリコン表面には、シリコン界面に数原子層のＳｉＣ層が均一に形成され、その上層に数ナノメータ（ｎｍ）程度のＣＨＦ元素からなるフロロカーボン層が形成される。

【００８１】

表面改質層の結合状態をＸＰＳスペクトルにより解析したところ、シリコンとの界面にＳｉ－Ｃの結合を示す２８３．５エレクトロンボルトのスペクトルを確認することができ、化学的に安定な結合状態を有するＳｉＣ層が均一に形成されていることが確認された。

【００８２】

ここで、Ｓｉ－Ｃ上に形成されるフロロカーボン層は、安定な物質であるため酸化反応を防止する保護膜としての性質は有するが、一方で真空雰囲気下で３００℃以上の加熱温度に暴露されると、容易に分解して蒸発することが我々の試験研究の結果わかってきた。また、フロロカーボン層は、導電物質であるカーボンが主成分であるため、電界放出型電子源の耐圧性、信頼性を大きく損なう要因ともなる。従って、以下に説明するプロセスによりフロロカーボン層を除去した。

【００８３】

次に、ステップＳ３に示すように、反応性ガスエッチング処理によって最表面

のフロロカーボン層を選択的に除去する。この処理を行う際は、プラズマ処理による電界放出型電子源の電子放出部における微細な先端構造の劣化を防ぐ目的と、下層のＳｉＣ層にもエッチングの影響が及ばない条件を選択する目的とを達成するために、下記の条件を選択した。

【００８４】

上記のステップＳ２と同様に、リアクティブエッチング装置を用いて、プロセス条件として、O_2ガス流量が８０ｓｃｃｍ、ガス圧力が５Ｐａ、ＲＦ電力として８０Ｗ、プラズマ照射時間として３０秒を採用した。この条件では、シリコン表面のフロロカーボン層のみが選択的に除去され、シリコン表面にＳｉＣからなる清浄な表面改質層が形成された。

【００８５】

本発明の実施の形態３による電界放出型電子源の製造方法によれば、シリコンからなる電子放出表面を、良好な結晶構造を持つ安定なＳｉＣ改質膜によって均一に、かつ極薄膜状態で覆うことにより、電子放出性能を劣化させることなく安定な電子放出特性が得られる。

【００８６】

また、本発明の実施の形態３によるＳｉＣ組成の表面改質層は、従来例のＣＶＤ法やスパッタ法などで形成されたＳｉＣ表面被覆膜と比較して、ＳｉとＣが結合力の強い共有結晶構造であるため、耐酸化性、かつイオン衝撃耐性に優れている。このため、電界放出型電子源の寿命特性を大幅に向上させることができる。

【００８７】

更に、CHF_3プラズマ処理時に同時に生成されるフロロカーボン層を選択的に除去することで、耐圧性、信頼性に優れた電界放出特性を得ることができる。

【００８８】

このように、実施の形態３に係る電界放出型電子源の製造方法によれば、シリコンからなる電子放出表面を、良好な結晶構造を持つ安定なＳｉＣ改質膜によって均一に、かつ極薄膜状態で覆うことにより、電子放出性能を劣化させることなく安定な電子放出特性を得ることができる。また、引き出し電極と陰極との間の絶縁耐圧を低下させる要因となっていた、最表面のフロロカーボン層を、選択的

に除去することができるため、耐圧性、信頼性に優れた電界放出特性を得ることができる。

【００８９】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、高電流密度で長時間動作を行っても電流低下のない安定な電界放出型電子源およびその製造方法を提供することができる。

【００９０】

また本発明によれば、長期間に渡り安定な画像表示性能を維持することができる高性能な表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】

実施の形態１に係る電界放出型電子源の構成を示す断面図

【図２】

実施の形態１に係る電界放出型電子源の製造方法を説明するための断面図

【図３】

実施の形態１に係る電界放出型電子源から放出されるエミッション電流と経過時間との間の関係を示すグラフ

【図４】

実施の形態２に係る画像表示装置の構成を示す断面図

【図５】

実施の形態３に係る電界放出型電子源の製造方法を示すフローチャート

【図６】

従来の電界放出型電子源の構成を示す断面図

【符号の説明】

1　表面改質層

2　陰極

3　引き出し電極

4　絶縁層

5　開口

６　基板

４１　バルブ

４３　電子銃

４５　偏向ヨーク

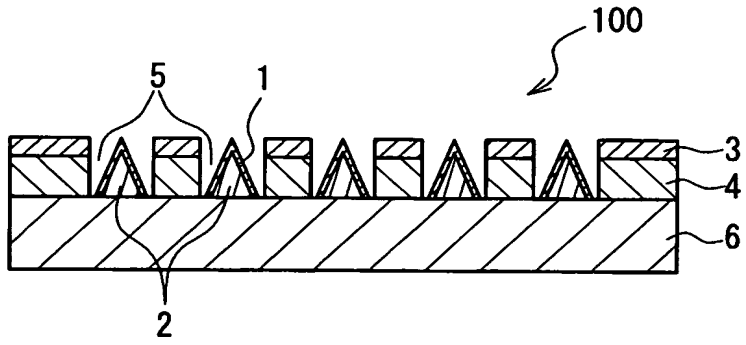
４７　蛍光体層

１００　電界放出型電子源

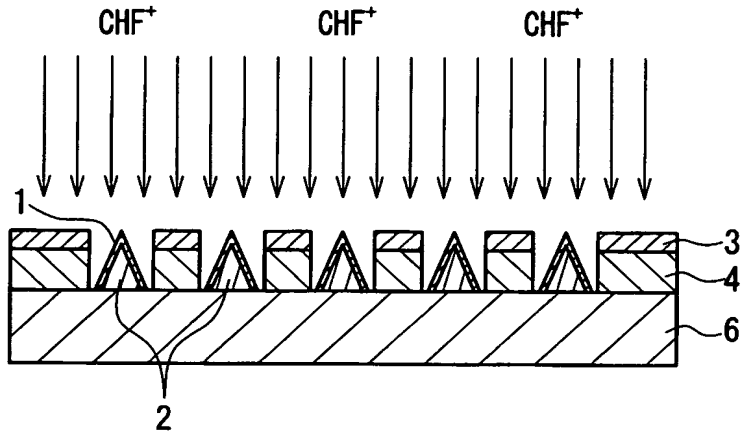
１５０　画像表示装置

【書類名】　図面

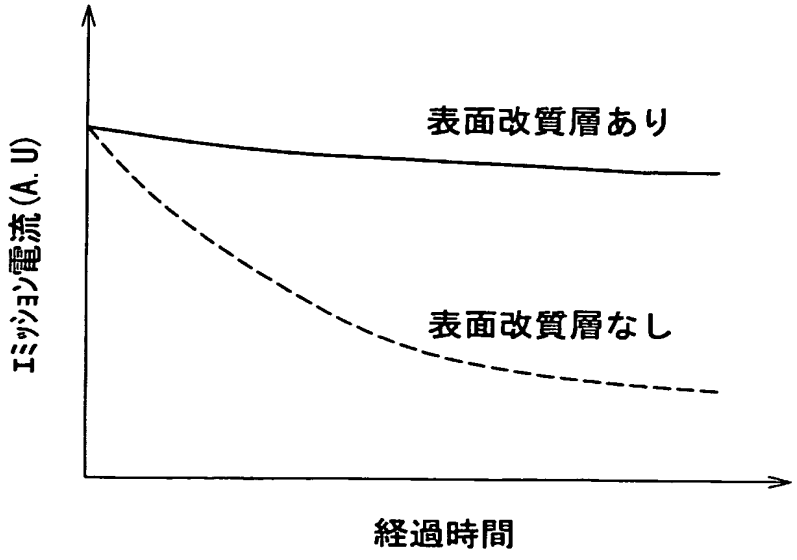
【図１】



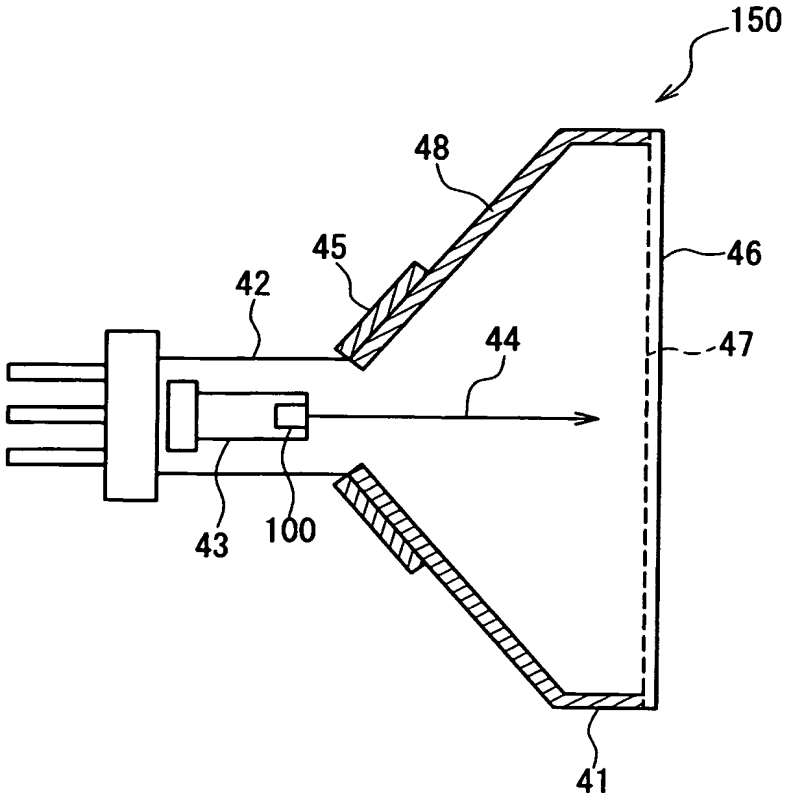
【図２】



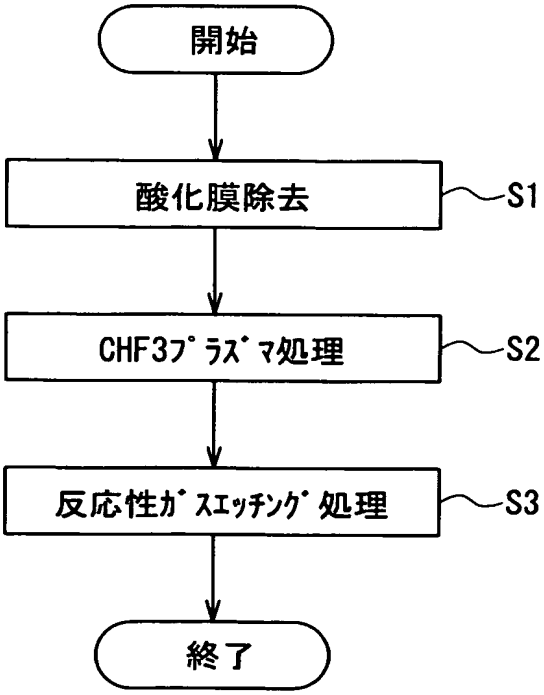
【図３】



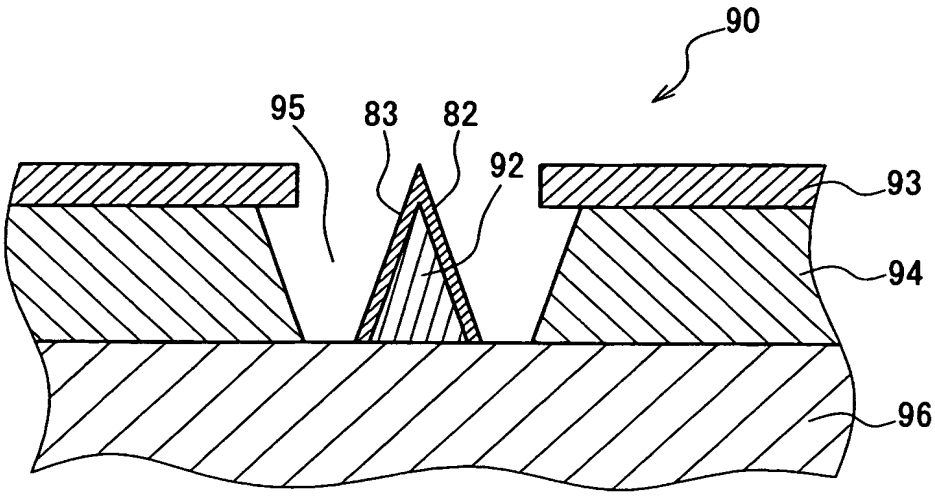
【図４】


150
48
45
46
42
44
47
43
100
41

【図５】


開始
酸化膜除去
S1
CHF3ﾌﾟﾗｽﾞﾏ処理
S2
反応性ｶﾞｽｴｯﾁﾝｸﾞ処理
S3
終了

【図６】



【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　高電流密度で長時間動作を行っても電流低下のない安定な電界放出型電子源を提供する。

【解決手段】　電界放出型電子源１００は、基板６と、複数の開口５を有するように基板６の上に形成された絶縁層４と、電子ビームを放出するために各開口５にそれぞれ設けられた陰極２と、各陰極２による電子の放出を制御するために絶縁層４の上に形成された引出し電極３と、陰極２を構成する陰極材料と陰極材料とは異なる材料との化学結合によって、電子を放出する陰極２の表面に形成された表面改質層１とを具備する。

【選択図】　図１

特願２００３－０８１１８８

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００５８２１］

１．変更年月日　　１９９０年　８月２８日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　大阪府門真市大字門真１００６番地
氏　名　　松下電器産業株式会社

特願２００３－０８１１８８

出願人履歴情報

識別番号　［３０１０２１５３３］

１．変更年月日　２００１年　４月　２日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都千代田区霞が関１－３－１
氏　名　独立行政法人産業技術総合研究所